INTERNATIONALE A CELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTKAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSÄMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶:

C07D 251/60

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/38852

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum: 5. August 1999 (05.08.99)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/00353

(22) Internationales Anmeldedatum: 20. Januar 1999 (20.01.99)

(30) Prioritätsdaten:

A 159/98

30. Januar 1998 (30.01.98) AT

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AGROLINZ MELAMIN GMBH [AT/AT]; St.Peter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): COUFAL, Gerhard [AT/AT]; Burgerstrasse 35, A-4060 Leonding (AT).

(74) Anwalt: KUNZ, Ekkehard; Agrolinz Melamin GmbH, St.Peter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).

(81) Bestimmungsstaaten: AM, AU, BG, BR, BY, CA, CN, HR, HU, ID, IL, IN, JP, KP, KR, KZ, LT, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SK, TM, TR, TT, UA, US, UZ, VN, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: METHOD FOR COOLING MELAMINE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM ABKÜHLEN VON MELAMIN

(57) Abstract

A method for cooling liquid melamine by mixing solid melamine with solid inert substances or with a mixture of solid melamine and solid inert substances.

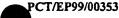
(57) Zusammenfassung

Verfahren zum Abkühlen von flüssigem Melamin durch Vermischen mit festem Melamin oder mit festen Inertstoffen oder mit einem Gemisch aus festem Melamin und festen Inertstoffen.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
|----|------------------------------|----|-----------------------------|----|-----------------------------|----|------------------------|
| AM | Armenien | Fl | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg . | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | | Republik Mazedonien | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | ML | Mali | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MN | Mongolei | UA | Ukraine |
| BR | Brasillen | IL | Israel | MR | Mauretanien | UG | Uganda |
| BY | Belarus | 15 | Island | MW | Malawi | US | Vereinigte Staaten von |
| CA | Kanada | IT | Italien | MX | Mexiko | | Amerika |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CM | Kamerun | | Korea | PL | Polen | | |
| CN | China | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CU | Kuba | KZ | Kasachstan | RO | Rumānien | | |
| CZ | Tschechische Republik | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| DE | Deutschland | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DK | Dänemark | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| EE | Estland | LR | Liberia | SG | Singapur | | |
| | | | | | | | |



Verfahren zum Abkühlen von Melamin

Die Anmeldung betrifft ein Verfahren zum Abkühlen von flüssigem Melamin durch Vermischen mit festem Melamin.

Aus der Literatur ist bereits eine Vielzahl von Verfahren zur Herstellung von Melamin bekannt (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A-16, pp 174-179). Alle technisch wesentlichen Verfahren gehen von Harnstoff aus, der entweder bei hohem Druck und nicht katalytisch oder bei niedrigem Druck und unter Verwendung eines Katalysators zu Melamin, Ammoniak und CO₂ umgesetzt wird. Bei den Niederdruckverfahren fällt gasförmiges Melamin an, bei den Hochdruckverfahren im Wesentlichen flüssiges Melamin. Vorhandenes gasförmiges Melamin wird zusammen mit den Offgasen CO₂ und NH₃ durch eine Harnstoffschmelze geleitet, wobei die Offgase gekühlt, das Melamin im Harnstoff gelöst und der Harnstoff erwärmt und dem Reaktor zur Melaminsynthese zugeführt wird. Gasförmiges Melamin wird auch nach dem Hochdruckprozeß von WO95/01345 (Kemira), erzeugt, wobei die zuletzt erhaltene Melaminschmelze verdampft.

Ein großes Problem beim Abkühlen und Verfestigen von flüssigem Melamin besteht darin, daß eine Temperaturdifferenz von über 300 °C durchschritten werden muß, und sich dabei Nebenprodukte bilden können. Eine gängige Methode zur Abkühlung ist das Abschrecken ("quenchen") mit Wasser oder mit Wasserdampf, wobei meist umkristallisiert werden muß, um die verschiedenen Nebenprodukte zu entfernen. Wird mit Gas, etwa mit gasförmigem Ammoniak gequencht, müssen sehr große Mengen an Gas eingesetzt und im Kreislauf geführt werden. Wird mit flüssigem Ammoniak, etwa nach US-4,565,867 gequencht, wird zwar die Verdampfungswärme des Ammoniaks zur Kühlung ausgenützt, es müssen jedoch ebenfalls große Gasmengen im Kreislauf geführt und immer wieder komprimiert werden.

Unerwarteterweise konnte nun ein einfaches Verfahren gefunden werden, bei dem die Bildung von Nebenprodukten hintangehalten wird, und bei dem keine großen Gasmengen im Kreislauf geführt und wieder verdichtet werden müssen.

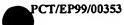


Gegenstand der Erfindung ist demnach ein Verfahren zum Abkühlen von flüssigem Melamin durch Vermischen mit festem Melamin oder mit festen Inertstoffen oder mit einem Gemisch aus festem Melamin und festen Inertstoffen.

Als feste Inertstoffe kommen bevorzugt Metall- oder Glaspartikel in Frage, beispielsweise Kugeln oder Stäbchen aus Stahl, insbesondere Edelstahl, Stahl- oder Titanlegierungen. Es ist auch möglich zusätzlich durch Zufuhr von kaltem flüssigem oder gasförmigem NH₃ bzw. durch zusätzliche Kühlelemente und Wärmetauscher zu kühlen.

Zur Vermischung des flüssigen Melamins mit festem Melamin kann sowohl festes Melamin in flüssiges Melamin als auch flüssiges Melamin in festes Melamin eingebracht werden, oder die Reaktionspartner treffen in einem Entspannungs- und Abschreckungsgefäß ("Quencher") aufeinander. Dabei ist es bevorzugt, wenn das flüssige Melamin beim Vermischen entspannt wird. Es erweist sich als vorteilhaft, während des Vermischens zusätzliches NH₃ zuzuführen. Die Abkühlung des Melamins erfolgt bevorzugt bis unterhalb des Schmelzpunktes von Melamin.

Das abzukühlende flüssige Melamin steht unter einem gewissen Ammoniak-Druck, etwa von 1 bis 1000 bar. Da flüssiges Melamin in Abhängigkeit von Druck und Temperatur Nebenprodukte wie z.B. Melam, Melem, Melon, Ureidomelamin, Ammelin oder Ammelid enthält, bzw. zur Abspaltung von NH₃ neigt, liegt es vorzugsweise unter Ammoniak-Druck vor. Je höher dieser Ammoniak-Druck ist, umso geringer ist der Gehalt an Nebenprodukten. Je nach durchgeführten Melamin-Herstellungsverfahren liegt das zu kühlende flüssige Melamin vorteilhafterweise unter einem Ammoniak-Druck von etwa 40 bis 1000 bar, bevorzugt von etwa 40 bis 400 bar, besonders bevorzugt unter einem Druck von etwa 60 bis 300 bar vor.



Das Abkühlen von flüssigem Melamin kann beispielsweise so erfolgen, daß festes Melamin in flüssiges Melamin, das unter einem bestimmten Ammoniak-Druck steht, eingebracht wird. Das feste Melamin erwärmt sich beim Einbringen und Mischen mit der Schmelze, während die Schmelze sich abkühlt. Der Ammoniak-Druck unter dem sich die Schmelze befindet, kann dabei gleichbleiben, erhöht werden, oder vermindert werden. Bevorzugt wird er in einem kontinuierlichen Verfahren etwa gleichbleiben.

Die Temperatur der Schmelze, bzw. der entstandenen Mischung kann dabei gegebenenfalls unter Zuhilfenahme von zusätzlicher Kühlung bis unterhalb des Festpunktes von Melamin abgesenkt werden, sodaß auf schonende Weise reines und festes Melamin entsteht. Gegebenenfalls verweilt das gebildete feste Melamin noch eine bestimmte Zeit unter Ammoniakdrück, anschließend wird entspannt.

Es ist aber auch möglich, die Temperatur des abzukühlenden flüssigen Melamins nur bis zu oder bis knapp oberhalb des vom jeweiligen Ammoniak-Druck abhängigen Festpunktes des Melamins zu senken, wobei es möglich ist, dem festen Melamin auch Ammoniak, etwa in flüssigem, gasförmigen oder überkritischem Zustand beizufügen, um das flüssige Melamin, das bei niedrigerer Temperatur mehr Ammoniak aufnehmen kann, mit Ammoniak zu sättigen. Diese Vorgangsweise kann beispielsweise auch dann verwendet werden, wenn die flüssige, mit NH₃ gesättigte Melaminschmelze anschließend etwa gemäß WO 97/20826 entspannt und verfestigt werden soll.

Die bevorzugte Möglichkeit zur Abkühlung von flüssigem Melamin mit festem Melamin besteht darin, es bis unterhalb des Festpunktes zu kühlen.

Dabei ist es möglich, die Mischungspartner unter Beibehaltung des vorhandenen Druckes, mit nachfolgender Druckerhöhung oder unter Druckverminderung zu mischen. Bevorzugt erfolgt die Mischung unter Druckverminderung.

Es ist möglich, festes Melamin in flüssiges Melamin oder flüssiges in festes Melamin einzutragen, oder beide Mischungspartner gleichzeitig in einen Quencher einzutragen.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird festes Melamin in einem Behälter vorgelegt und flüssiges Melamin eingetragen, bevorzugt unter Druckverminderung. Besonders bevorzugt ist es, das Vermischen in einem Wirbelbett durchzuführen.

Zu Beginn der Reaktion wird festes Melamin oder artfremdes Material in Form von festen Inertstoffen oder ein Gemisch aus festem Melamin und festen Inertstoffen in den Wirbelschichtreaktor eingetragen und zum Aufbau des Wirbelbettes verwendet. Als feste Inerstoffe werden bevorzugt Wirbelkörper aus Metallen oder Glas, beispielsweise Kugeln oder Stäbchen aus Stahl, insbesondere Edelstahl, Stahl- oder Titanlegierungen eingesetzt. Das Wirbelbett wird mit einem Gas, bevorzugt mit Ammoniak, aufrechterhalten. Die Temperatur im Wirbelschichtreaktor liegt unterhalb des Schmelzpunktes von Melamin. Flüssiges Melamin wird eingedüst. Das fein verteilte, flüssige Melamin bildet eine Schicht über den festen Melamin- oder Inertstoffpartikeln, läßt diese wachsen und wird fest. Durch die Bewegung und Reibung der Partikel im Wirbelbett wird laufend Melamin von den Partikeln abgerieben bzw. abgeschlagen. Die größeren und damit schwereren Melaminteilchen werden etwa mit Hilfe eines Zyklons ausgetragen, sobald sie eine bestimmte gewünschte Korngröße erreicht haben. Einerseits kann festes kaltes Melamin zu einem geringeren Anteil laufend zugeführt werden, damit sich an ihm das flüssige Melamin abscheiden und verfestigen kann, andererseits bilden sich je nach Ausführungsart des Wirbelschichtreaktors und je nach den in der Wirbelschicht herrschenden sonstigen Bedingungen bereits im Gasraum feste Melaminpartikel, die als Kristallisationskeime dienen und sich mit flüssigem Melamin überziehen, das dann ebenfalls erstarrt. In diesem Fall muß kein oder fast kein festes Melamin von außen zugeführt werden.

Die Kühlung der festen Melamin- und Inertstoffpartikel im Wirbelbett und damit die Einstellung der gewünschten Temperatur im Wirbelbett kann auf mehrfache Weise erfolgen, beispielsweise durch eingebaute Kühlelemente, durch Zufuhr von festem kaltem Melamin, durch gegebenenfalls ausgeschleuste und nach externer Kühlung wieder in das Wirbelbett rückgeführte Inertpartikel, durch Zufuhr von kaltem flüssigem oder gasförmigem NH₃, durch die Temperatur und Menge des Gasstromes, mit

WO 99/38852

dem die Wirbelschicht aufrechterhalten wird, und durch die Verdampfungsenthalpie des im flüssigen Melamin enthaltenen Ammoniaks.

Ein Teil dieses Ammoniaks wird, zur Kühlung und zur Aufrechterhaltung des Wirbelbettes, im Kreislauf geführt. Das Ammoniak wird bevorzugterweise vor der Rückführung in das Wirbelbett gekühlt und gegebenenfalls verflüssigt. Der andere Teil des freiwerdenden Ammoniaks kann je nach vorhandenem Druck im Wirbelbett gasförmig oder verflüssigt in den Melamin/Harnstoffprozeß rückgeführt werden. Hier zeigt sich ein besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens, da kein zusätzliches, nicht aus dem Melamin/Harnstoffprozeß stammendes Gas, bzw. Ammoniak zur Aufrechterhaltung des Wirbelbettes notwendig ist.

Die im Wirbelbett vorhandene und aufrechterhaltene Temperatur kann je nach gewählter Verfahrensweise in einem großen Bereich zwischen Raumtemperatur und bis knapp unterhalb des druckabhängigen Schmelzpunktes von Melamin schwanken. Sie beträgt beispielsweise etwa 100 bis etwa 340°C, bevorzugt etwa 200 bis etwa 340°C, besonders bevorzugt etwa 280 bis etwa 320°C.

Der im Wirbelschichtreaktor vorhandene Druck kann je nach gewählter Verfahrensweise ebenfalls in einem großen Bereich schwanken. Er kann von zwischen etwas über 1 bar bis knapp unterhalb des Druckes der zu kühlenden Melaminschmelze betragen.

Üblicherweise beträgt der Druck im Wirbelschichtreaktor zwischen etwa 1,5 und etwa 100 bar, bevorzugt zwischen etwa 1,5 bar und 50 bar, besonders bevorzugt zwischen etwa 5 bis 25 bar. Über einem Druck von über etwa 13 bar kann das überschüssige NH₃-Gas leicht verflüssigt und in die Harnstoff- und Melaminsynthese rückgeführt werden.

Der NH₃-Druck über der zu kühlenden Melaminschmelze kann ebenfalls in einem großen Bereich variieren. Häufig liegt er beim Druck der im Reaktor durchgeführten Melaminsynthese. Er kann jedoch wesentlich höher liegen, wenn der Melaminsynthese ein "Aging" nachgeschaltet ist. Der Druck kann demnach bis zu 1000 bar oder bis zu den ökonomisch und materialmäßig sinnvollen und möglichen Grenzen betra-



gen. Beim Eintrag der Melaminschmelze in den Wirbelschichtreaktor wird auf den dort herrschenden Druck entspannt, wobei das flüssige Melamin abgekühlt und verfestigt wird.

Grundsätzlich kann die Temperatur des zu kühlenden flüssigen Melamins in einem großen Bereich variieren. Sie liegt oberhalb des vom jeweiligen Ammoniak-Druck abhängigen Schmelzpunktes von Melamin in einem Bereich bis zu etwa 450 °C, bevorzugt bis zu etwa 370 °C, besonders bevorzugt bis zu etwa 350 °C. Je höher der Ammoniakdruck ist und je niedriger die Temperatur der Melaminschmelze ist, umso mehr Ammoniak ist im Melamin enthalten, und umso niedriger ist der Schmelzpunkt. Bei einem Ammoniakdruck von 300 bar liegt beispielsweise der Schmelzpunkt bei etwa 300 °C, bei 1 bar bei 354°C. Es ist also auch möglich, bei 300°C flüssiges Melamin, genauer gesagt, eine Mischung von flüssigem Melamin mit Ammoniak vorliegen zu haben und zu entspannen, falls der Druck hoch genug ist.

Besonders vorteilhaft ist es, bei einer Temperatur, die nicht wesentlich über dem jeweiligen Schmelzpunkt des Melamins liegt, zu entspannen, und mit dem festen Melamin zu mischen. Diese Abkühlung bis knapp oberhalb des Schmelzpunktes des Melamins erfolgt bevorzugt durch Zufuhr von kaltem flüssigem oder gasförmigem, bzw. von überkritischem Ammoniak. Das im flüssigen Melamin enthaltene Ammoniak trägt beim nachfolgenden Entspannen ebenfalls zur Abkühlung bei und wirkt der beim Erstarren des Melamins freiwerdenden Schmelzenthalpie entgegen.

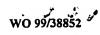
Falls festes Melamin zugeführt wird, kann die Temperatur des festen Melamins bei jedem beliebigen Wert unterhalb des Schmelzpunktes von Melamin liegen, wobei eine größere Temperaturdifferenz zwischen festem und zu kühlendem, flüssigem Melamin einen größeren Kühleffekt hat. Vorteilhafterweise können anfallende Melamin-Feinanteile in den Wirbelschichtreaktor rückgeführt werden, und dienen dort als Kristallisationskeime.

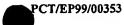
Eine weitere Möglichkeit der Temperatursteuerung besteht im Eindüsen von flüssigem Ammoniak.

Die Temperatur des auszutragenden festen Melamins kann jeden Wert unterhalb des Schmelzpunktes von Melamin betragen, bevorzugt liegt sie unterhalb von etwa WO 99/38852

320°C, besonders bevorzugt unterhalb von etwa 300°C. Das feste Melamin, das gewünschtenfalls noch einer Wärmebehandlung unter Ammoniak-Druck (Tempern) unterzogen werden kann, wird dann auf beliebige Weise weiter entspannt und bis auf Raumtemperatur gekühlt. Beim Tempern wird das bereits feste Melamin unterhalb des vom jeweiligen Ammoniak-Druck abhängigen Schmelzpunktes verweilen gelassen, beispielsweise für etwa 1 min bis 20 h, unter einem Ammoniak-Druck von etwa 5 bis 1000 bar bei einer Temperatur von etwa 100 °C, bevorzugt von etwa 200 °C, bis unterhalb des vom jeweiligen Ammoniak-Druck abhängigen Schmelzpunktes.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt im Anschluß an eine Melaminsynthese aus Harnstoff, besonders bevorzugt im Anschluß an eine Melaminsynthese unter Druck, durchgeführt.



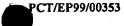


Beispiel:

In einer Pilotanlage wurde das vom Reaktor einer Produktionsanlage abgezogene Melamin von den Reaktionsgasen (Offgasen) CO₂/NH₃ in einem Separator getrennt, in einem nachgeschalteten Reaktionsgefäß mit 100 kg Ammoniak/h bei einem Druck von 100 bar gestrippt und dann in einen Agingbehälter geleitet. Bei einem NH₃-Druck von 250 bar und einer Temperatur von 330 °C wurde die Melaminschmelze mit NH₃ gesättigt und eine Stunde verweilen gelassen. Vom Agingbehälter wurden dann ca. 11 kg Melaminschmelze/h in ein Melaminwirbelbett gesprüht. Das Wirbelbett wurde mit NH₃-Gas aufrechterhalten und bei einem Druck von 25 bar und einer Temperatur von 300 °C betrieben. Festes Melamin wurde ausgeschleust, entspannt und auf Raumtemperatur gekühlt.

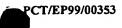
Reinheit: 99,8 Gew.% Melamin.

9



Ansprüche

- Verfahren zum Abkühlen von flüssigem Melamin durch Vermischen mit festem Melamin oder mit festen Inertstoffen oder mit einem Gemisch aus festem Melamin und festen Inertstoffen.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Melamin unter einem NH₃-Druck von 1 1000 bar steht.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß während des Vermischens NH₃ zugeführt wird.
- 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Abkühlen bis unterhalb des Schmelzpunktes von Melamin erfolgt.
- 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Melamin beim Vermischen entspannt wird.
- 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Melamin vor dem Abkühlen mit NH₃ gesättigt ist.
- 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Melamin beim Vermischen entspannt und bis unterhalb des Schmelzpunktes vom Melamin abgekühlt wird.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die festen Inertstoffe aus Metall- oder Glaspartikeln bestehen.



- 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Vermischen in einem Wirbelbett erfolgt.
- 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur im Wirbelbett etwa 100 bis etwa 340 °C beträgt.
- 11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck im Wirbelbett etwa 1,5 bis etwa 100 bar beträgt.
- 12. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirbelbett aus festem Melamin aufgebaut ist.
- 13. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirbelbett aus festem Melamin und festen Inertstoffen aufgebaut ist.
- 14. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Wirbelbett mit einem Gas, bevorzugt mit Ammoniak aufrechterhalten wird.
- 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Melamin bis unterhalb des Schmelzpunktes abgekühlt und anschließend für etwa 1 min bis 20 h unter einem Ammoniak-Druck von etwa 5 bis 1000 bar bei einer Temperatur von etwa 100 °C bis unterhalb des Schmelzpunktes verweilen gelassen wird.
- 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß es im Anschluß an eine unter Druck durchgeführte Melaminsynthese aus Harnstoff durchgeführt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Ir vational Appetion No PCT/EP 9 353

| A. CLASSI IPC 6 | FICATION OF SUBJECT MATTER CO7D251/60 | | | | |
|--------------------|--|--|--|--|--|
| According to | o International Patent Classification (IPC) or to both national classifica | tion and IPC | | | |
| B. FIELDS | SEARCHED | | | | |
| | ocumentation searched (classification system followed by classification | n symbols) | | | |
| IPC 6 | CO7D | ,, | | | |
| Documenta | tion searched other than minimum documentation to the extent that s | uch documents are included in the fields searched | | | |
| Electronic d | ata base consulted during the international search (name of data bas | se and, where practical, search terms used) | | | |
| | | | | | |
| C. DOCUM | ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | | | |
| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele | ovant passages Relevant to daim No. | | | |
| A | US 4 565 867 A (THOMAS ROGER E E 21 January 1986 see claim 1 | T AL) 1 | | | |
| A | WO 95 01345 A (KEMIRA OY ;TURUNEN (FI); OINAS PEKKA (FI)) 12 Januar see abstract | | | | |
| | | | | | |
| Furt | her documents are listed in the continuation of box C. | Y Patent family members are listed in annex. | | | |
| "A" docume consid | ent defining the general state of the art which is not lered to be of particular relevance document but published on or after the international letter of the state of the sta | T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family | | | |
| | actual completion of the international search 7 May 1999 | Date of mailing of the international search report $04/06/1999$ | | | |
| | | | | | |
| Name and r | nailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk | Authorized officer | | | |
| | Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 De Jong, B | | | | |

JINTERNATIONAL SEARCH REPORT

on patent family members

PCT/EP 95 353

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|--|---|------------------|----|-------------------------|------------------|
| US 4565867 | A | 21-01-1986 | AT | 393124 B | 26-08-1991 |
| | | | AT | 2185 A | 15-01-1991 |
| | | | AU | 568469 B | 24-12-1987 |
| | | | AU | 3737685 A | 18-07-1985 |
| | | | BR | 8500032 A | 13-08-1985 |
| | | | CA | 1220476 A | 14-04-1987 |
| | | | DE | 3500188 A | 18-07-1985 |
| | | | DE | 3546893 C | 26-10-1995 |
| | | | EG | 16900 A | 30-10-1990 |
| | | | FR | 2557876 A | 12-07-1985 |
| | | | GB | 2152505 A,B | 07-08-1985 |
| | | | ΙE | 57911 B | 19-05-1993 |
| | | | JP | 2757163 B | 25-05-1998 |
| | | | JP | 9025271 A | 28-01-1997 |
| | | | JP | 60208970 A | 21-10-1985 |
| | | | NL | 8403843 A | 01-08-1985 |
| | | <u>-</u> | NO | 176795 B | 20-02-1995 |
| WO 9501345 | Α | 12-01-1995 | FI | 933033 A | 02-01-1995 |
| | | | ΕP | 0706519 A | 17-04-1996 |
| | | | JP | 8512042 T | 17-12-1996 |
| | | | US | 5731437 A | 24-03-1998 |

INTERNATION LER RECHERCHENBERICHT

| ŀ | rationale | enzeichen |
|---|-----------|-----------|
| P | CT/EP | 0353 |

| | | | PCT/EP | J0353 |
|--|--|--|--|---|
| A. KLASSI IPK 6 | FIZIERUNG DES ANMELDUNG GEGENSTANDES C07D251/60 | | | |
| | ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas | ssifikation und der IPK | | |
| | RCHIERTE GEBIETE ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo | via) | | |
| IPK 6 | CO7D | | | |
| Recherchier | te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so | weit diese unter die rec | herchierten Gebiete | fallen |
| Während de | r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (N | ame der Datenbank un | nd evtl. verwendete : | Suchbegriffe) |
| C. ALS WE | SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe | e der in Betracht komm | enden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | US 4 565 867 A (THOMAS ROGER E E 21. Januar 1986 siehe Anspruch 1 | T AL) | | 1 |
| А | WO 95 01345 A (KEMIRA OY ;TURUNEN (FI); OINAS PEKKA (FI)) 12. Janua siehe Zusammenfassung | IILKKA r 1995 | | 1 |
| | -4-1 | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| | ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen | X Siehe Anhang | Patentfamilie | |
| "A" Veröffel aber n "E" ålteres : Anmel "L" Veröffer schein andere soll od ausge: "O" Veröffer eine B "P" Veröffer dem b | ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, icht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen dedatum veröffentlicht worden ist ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritäteanspruch zweifelhaft eren zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden ier die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie | oder dem Prioritäts Anmeldung nicht k Erfindung zugrund Theorie angegebei "X" Veröffentlichung vo kann allein aufgrun erfinderischer Tältig "Y" Veröffentlichung vo kann nicht als auf werden, wenn die Veröffentlichungen diese Verbindung i "&" Veröffentlichung, di | adatüm veröffentlicht oöllidiert, sondern nu eliegenden Prinzips n ist n besonderer Bedeu nd dieser Veröffentlik gkeit beruhend betre n besonderer Bedeu erfinderischer Tätigk Veröffentlichung mit dieser Kategone in für einen Fachmann | itung; die beanspruchte Erfindung eit beruhend betrachtet einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und naheliegend ist Patentfamilie ist |
| 2 | 7. Mai 1999 | 04/06/1 | | |
| Name und F | Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter E | | |

INTERNATION RECHERCHENBERICHT

Angeben zu Veröffentlich.....gen, di

elben Patentfamilie gehören

Ir ationales Africazeichen
PCT/EP 9 353

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | J . , | | Datum der Veröffentlichung | |
|---|---|-------------------------------|--|--|--|--|
| US 4565867 | | 21-01-1986 | AT AU AU BR CA DE EG FR GB JP JP NL NO | 393124 B 2185 A 568469 B 3737685 A 8500032 A 1220476 A 3500188 A 3546893 C 16900 A 2557876 A 2152505 A,B 57911 B 2757163 B 9025271 A 60208970 A 8403843 A 176795 B | 26-08-1991 15-01-1991 24-12-1987 18-07-1985 13-08-1985 14-04-1987 18-07-1985 26-10-1995 30-10-1990 12-07-1985 07-08-1985 19-05-1993 25-05-1998 28-01-1997 21-10-1985 01-08-1985 20-02-1995 | |
| WO 9501345 | Α | 12-01-1995 | FI EP JP US | 933033 A 0706519 A 8512042 T 5731437 A | 02-01-1995 17-04-1996 17-12-1996 24-03-1998 | |